

Szénnanocsövek adszorpciós tulajdonságainak sebesség-spektroszkópiai vizsgálata

DOKTORI (PH.D.) ÉRTEKEZÉS TÉZISEI

ÖTVÖS ZSOLT

Magyar Tudományos Akadémia
Kémiai Kutatóközpont, Felületkémiai és Katalízis Intézet,
Mikro- és Mezopórusos Anyagok Osztálya
Budapest
2006

Témavezetők:

Dr. Kiricsi Imre

Dr. Onyestyák György

Bevezetés

A szénnanocsövek napjainkban már egyre kevésbé tűnnek különleges, nehezen hozzáférhető anyagritkaságnak. Megfelelő mennyiségben történő előállításuk és jellemzésük már szinte rutinszerű feladat.

A szénnanocsövek felhasználása számos területen ígérkezett biztatónak. „Népszerűségük” a szerkezetükből adódó sajátos tulajdonságaikban rejlik. A szénnanocső királis szerkezetű, kiralitásától függően pedig lehet vezető vagy félvezető tulajdonságú. A nanocsövek külső és belső felületén gázmolekulák kötődhetnek meg. Különleges elektromos és adszorpciós tulajdonságuk mellett a szénnanocsövek mechanikai szilárdsága és a hőstabilitása nagy. Sajátos nanoszerkezetükből adódó adszorpciós tulajdonságaikat kimondva-kimondatlanul a hidrogén, mint energiahordozó és lehetséges motorhajtóanyag tárolásában kívánták kamatoztatni. Napjainkra sajnos ez a hasznosítás egyre valószínűtlenebbnek tűnik, de a témában végzett kutatások számos, új kérdést vetettek fel.

A szénnanocsövek adszorbensként való alkalmazásához fontos követelmény, hogy a nanocsövek lehetőleg egységes méretűek legyenek és a nanocső adszorbens ne tartalmazzon az adszorpciós tulajdonságot károsan befolyásoló szennyezőket. A katalitikus úton előállított anyag többnyire jelentősen – a katalizátor maradványával, fémrészecskékkal, egyéb szénképződményekkel – szennyezett. Tisztítás céljából fizikai és/vagy kémiai kezeléseket alkalmaznak, melyek viszont a szénnanocsövek tulajdonságait nagymértékben megváltoztathatják.

Az adszorpción alapuló felhasználáskor elengedhetetlen az adszorbens – jelen esetben a szénnanocső - adszorpciós sajátosságainak minél mélyebb ismerete. A kérdéssel foglalkozó szakirodalomban számos munka ismeretes, többségük azonban ideális rendszerekkel dolgozó, számítógépes modellezési eljárásokon alapul. A szénnanocsövek adszorpciós tulajdonságainak kísérleti jellemzésével csak elvétve találkozhatunk a szakirodalomban.

A szénnanocsövek adszorbensként való alkalmazása többek véleménye szerint sem merülhet ki kizárólag a hidrogéntárolás problémájának megoldásában. Emiatt a szénnanocsövek adszorpciós tulajdonságainak vizsgálata fontosnak látszik. A szilárd-gáz adszorpciós rendszerekben lejátszódó folyamatok jellemzésére kifejlesztett frekvencia-válasz módszer új lehetőségeket nyújthat a szénnanocsövek adszorpciós tulajdonságainak alaposabb megismerésére.

Célkitűzés

A SZTE Alkalmazott és Környezeti Kémia tanszékén intenzíven foglalkoznak szénnanocsövek előállításával és jellemzésével, valamint alkalmazási lehetőségeikkel. Másrészt a Mikro- és Mezopórusos Anyagok Osztályán kialakított frekvencia-válasz berendezés segítségével eredményes kutatásokat folytatnak pórusos adszorbensekben lejátszódó anyagtranszport folyamatok tanulmányozására. Kísérleti munkám mindkét csoport kutatási területéhez kapcsolódik. A munkám elé az alábbi célokat tűztük ki.

A szénnanocsöveket gyakran fizikai, és/vagy kémiai kezeléseknek vetik alá, minek következtében tulajdonságaik megváltozhatnak. Tanulmányozni kívántuk a különféle fizikai és kémia kezelések hatását a szénnanocsövek adszorpciós sajátságaira.

Az elsősorban kémiai kezelések hatására a szénnanocső felületén új szorpciós centrumok jöhetnek létre. Bizonyítani kívántuk a szorpciós centrumok megjelenését, és megkíséreltük azok leírását és jellemzését.

A szénnanocsövek felületi és szerkezeti tulajdonságainak megváltozása a szorpciós anyagtranszport dinamikájának változását okozza. Célul tűztük ki a különböző szénnanocső mintákban végbemenő anyagtranszport sebesség-meghatározó lépésének jellemzését.

Az anyagtranszport folyamatra az adszorbens mellett az adszorptívum tulajdonságai is hatással lehetnek. Tanulmányozni kívántuk az adszorptívum gázmolekulák szerkezetének és a csövekben lejátszódó anyagtranszport folyamatok jellemzőinek összefüggését.

Alkalmazott módszerek:

A katalitikus kémiai párologtatás (catalytic chemical vapor deposition= CCVD) módszerét alkalmazva a szintézis körülményeinek szisztematikus változtatása mellett egy és többfalú szénnanocső mintákat állítottunk elő. Többfalú szénnanocsővekből ezek után kémiai és fizikai kezelésekkel mintasorozatot hoztunk létre.

Szénnanocső mintáink jellemzésére következő technikákat alkalmaztuk: transzmissziós elektronmikroszkópia (TEM), elemanalízis, nitrogén-adszorpciós vizsgálatok BET felület és pórusméret eloszlás meghatározásához, Fourier-transzformációs infravörös spektrofotometria (FT-IR), diffúz reflektancia Fourier-transzformációs infravörös spektrofotometria (DRIFTS), egyensúlyi gázadszorpciós vizsgálatok, frekvencia-válasz (FR) technika, tömegspektrometriával kombinált hőmérséklet-programozott deszorpció (TPD).

Új tudományos eredmények

1. A szénttartalomra vonatkoztatott adszorpciós izotermák egybeesése és a BET felület értékek egyezése alapján megállapítottuk, hogy már a frissen szintetizált szénnanocsövekben is a teljes külső és belső felület (a szakirodalomban található vélekedésekkel szemben) egyaránt hozzáférhető a nitrogén és hasonló méretű molekulák számára.
2. Munkánk során eredményesen alkalmazni tudtuk a gáz-szilárd határfelületeken fellépő kölcsönhatások és az azt kísérő anyagtranszport tanulmányozására kifejlesztett frekvencia válasz (FR) szorpciós sebesség-spektroszkópai módszert a különleges nanopórusos szerkezetű szénnanocsövek dinamikus adszorpciós tulajdonságainak kísérleti jellemzésére. Ezzel a szakirodalomban a hatékonyságánál jóval nagyobb súllyal szereplő, elképzelt, ideális rendszerekkel dolgozó számítógépes modellezési eljárások mellé egy, a valóságos anyagokról közvetlen kinetikai ismereteket adó technikát állítottunk. A nyert tapasztalatok alapján az FR módszert, mint gyors, egyszerű és hatékony módszert meggyőződéssel javasoljuk a szénnanocső készítmények minőségellenőrzésére.
3. Köszönhetően kísérleti módszerünk különleges előnyeinek, adottságainak, spektroszkópai jellegének, megkülönböztettük a gázmolekulák adszorpcióját a szénnanocsövek külső (konvex), illetve belső (konkáv) felületén, illetve az anyagtranszportot a csövek között és azokon belül.
4. Megállapítottuk, hogy az adszorpciós anyagátadási folyamat sebesség meghatározó részfolyamata - függetlenül a szénnanocső készítmény katalizátor tartalmától és a szénnanocsövek hosszától – az adszorpciós-deszorpciós lépés a külső, illetve a belső felületen méréseink igen változatos körülményei (77-373 K hőmérséklettartomány és számos, eltérő karakterű próbamolekula) mellett.

5. A sebesség-spektrumokban a magasabb frekvenciájú válaszjelek alakjának megváltozása alapján megállapítottuk, hogy sok oxigén tartalmú felületi funkciós csoport megjelenését eredményező intenzív oxidatív kezelés hatására a szénnanocső mintákban a szorpciós folyamat sebesség meghatározó lépésének mechanizmusa megváltozott. A funkciós csoportok termikus bontásának tanulmányozásával igazoltuk, hogy a nagy számban megjelenő, új szorpciós helyek felelősek azért, hogy a csöveken belüli diffúziós anyagtranszport válik a sebesség-meghatározó részfolyamattá.
6. Megállapítottuk, hogy a szénnanocső agglomerátumok mérete nagyban befolyásolja a lejátszódó transzportfolyamat dinamikáját. A fizikai és kémiai kezelések által okozott önrendeződés következtében a nanocső kötegek látszólagos sűrűsége megnő és a frekvencia válasz módszer érzékenységének köszönhetően észleltük, hogy a csövek aggregációja következtében a csövek között megjelenő új mezopórusokban zajló anyagtranszport, a csövek közötti diffúzió válhat sebesség-meghatározó részfolyamattá. E részfolyamat hatása a minták, illetve az aggregátumok részecskeméretétől nagymértékben függ, tehát az aggregátumok kellő mértékű aprításával a szénnanocsövek közötti diffúzió megszüntethető.
7. A C_3 - C_5 metil-metánok szénnanocsövekben lejátszódó adszorpciójának vizsgálata során megállapítottuk, hogy a csövek által meghatározott sajátos mezopórusokban végbemenő szorpciós anyagtranszport folyamatra a molekula szerkezete és mérete csak kismértékű hatást gyakorol, melynek oka a gázmolekulák, illetve a pórusok mérete közötti egy nagyságrendnyi különbség.
8. A propán, propilén, metilacetilén, allén és ciklopropán szénnanocsövekben való adszorpciójának vizsgálatok kimutattuk, hogy e szénhidrogének igen eltérő kémiai természete, telítettsége, illetve telítetlensége csekély mértékben hat az anyagtranszport folyamatok dinamikájára. Összehasonlítva a spektrumban található csúcsok intenzitásának arányát viszont megállapítottuk, hogy a gáz kémiai minősége és a nanocső külső felületének borítottsága között szoros összefüggés van.

A doktori értekezés alapját képező közlemények

1. Ötvös Zsolt, Onyestyák György, Valyon József, Kiricsi Imre
A nitrogén-szorpció dinamikája szénnanocsöveken
IX. Nemzetközi Vegyészkonferencia, Kolozsvár,
Konferenciakiadvány, Erdélyi Magyar Műszaki Tudományos Társaság, 150-153
IF: 0, Független hivatkozás:
2. Zs. Ötvös, Gy. Onyestyák, J. Valyon, I. Kiricsi, L.V.C. Rees
The Dynamics of H₂ and N₂ Sorption in Carbon Nanotubes
Applied Surface Science Vol. 238, Issues: 1-4, (2004), 73-76
IF: 1,284, Független hivatkozás:
3. Gy. Onyestyák, Zs. Ötvös, J. Valyon, I. Kiricsi, L.V.C. Rees
Acetylene sorption dynamics in carbon nanotubes
Helvetica Chimica Acta Vol. 87, Issues: 6, (2004), 1508-1514
IF: 1,861, Független hivatkozás:
4. Zs. Ötvös, Gy. Onyestyák, J. Valyon, I. Kiricsi, L.V.C. Rees
The sorption of butanes over carbon nanotubes
Studies in Surface Science and Catalysis Vol. 156, (2005), 617-624
IF: 0,489, Független hivatkozás:
5. Gy. Onyestyák, Zs. Ötvös, I. Kiricsi, L.V.C. Rees
The sorption dynamics of C₃ hydrocarbons over carbon nanotubes
Diffusion Fundamentals – Online folyóirat Vol. 3, (2005), 25.1-25.10
IF: , Független hivatkozás:
6. Zs. Ötvös, Gy. Onyestyák, A. Hancz, I. Kiricsi, L.V.C. Rees
Surface oxygen complexes as governors of neopentane sorption in multiwalled carbon nanotubes
Carbon Vol. 44 (2006) 1665-1672
IF: 3,331, Független hivatkozás:

7. J. Valyon, Zs. Ötvös, Gy. Onyestyák, L.V.C. Rees
The sorption dynamics of propane, i-butane and neopentane in carbon nanotubes
Studies in Surface Science and Catalysis Vol. 160, (2006), 439-446
IF: 0,489 (2004), Független hivatkozás:

Összesen: IF: 7,454 Független hivatkozások: 0

Konferencia-előadások, poszterek:

1. Ötvös Zsolt:
„Szénnanocsövek gáz-adszorpció tulajdonságainak vizsgálata”
V. Doktori Kémiai Iskola, Tahi, 2002. május 21-22. (előadás)
2. Zs. Ötvös, Gy. Onyestyák, J. Valyon, I. Kiricsi, Z. Kónya, L. V. C. Rees:
„*The Dynamics of H₂ and N₂ Sorption in Carbon Nanotubes*”
First International Meeting on Applied Physics, Badajoz, Spanyolország, 2003.
október 13-18. (poszter)
3. Zs. Ötvös, Gy. Onyestyák, J. Valyon, I. Kiricsi, Z. Kónya, L. V. C. Rees:
„*The Dynamics of H₂ and N₂ Sorption in Carbon Nanotubes*”
1st Szeged International Workshop on Advances in Nanoscience, Szeged, 2003.
október 27-28. (poszter)
4. Ötvös Zsolt, Onyestyák György, Valyon József, Kiricsi Imre:
„*A nitrogén-szorpció dinamikája szénnanocsöveken*”
IX. Nemzetközi Vegyészkonferencia, Kolozsvár, 2003. november 14-16.
(előadás)
5. Ötvös Zsolt:
„*Szénnanocsövek adszorpció tulajdonságai*”
Kutatóközponti Tudományos Napok - „Fiatal Kutatói Díj”-ban részesítve
Budapest, 2004. június 2-3. (előadás)
6. Zs. Ötvös:
„*Adsorption properties of carbon nanotubes*”
MTA Kémiai Kutatóközpont Nemzetközi Tudományos Tanácsadó Testületének
tudományos ülése, Budapest, 2004. szeptember 1-3. (előadás – angol nyelven)
7. Zs. Ötvös, Gy. Onyestyák, J. Valyon, I. Kiricsi:
„*Adsorption Properties of Carbon Nanotubes*”
2nd Szeged International Workshop on Advances in Nanoscience, Szeged, 2004.
szeptember 30-október 2. (előadás)

8. J. Valyon, Zs. Ötvös, Gy. Onyestyák, I. Kiricsi:
„*Adsorption Properties of Carbon Nanotubes*”
The International Conference on Nanotechnology: Science and Application
(Nano Tech Insight 2005) Luxor, Egyiptom, 2005. február 20-25. (poszter)
9. J. Valyon, Zs. Ötvös, Gy. Onyestyák, L.V.C. Rees:
„*The sorption dynamics of propane, i-butane and neopentane in carbon nanotubes*”
COPS-VII, 7th International Symposium on the Characterisation of Porous Solids, Aix-en-Provence, Franciaország, 2005. május 25-28. (poszter)
10. Zs. Ötvös, Gy. Onyestyák, J. Valyon, I. Kiricsi, L.V.C. Rees:
„*The Sorption of Butanes over Carbon Nanotubes*”
Nanoporous Materials – IV, Niagara Falls, Ontario, Canada, 2005. június 7-10.
(előadás)
11. Gy. Onyestyák, Zs. Ötvös, J. Valyon, I. Kiricsi, L.V.C. Rees,
“*The Sorption Dynamics of C₃ Hydrocarbons over Carbon Nanotubes*”
Diffusion Fundamentals I., Basic Principles of Theory, Experiment and Application
Lipce, Németország, 2005. szeptember 21-24. (poszter)